

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-319161

(43)Date of publication of application : 12.12.1997

(51)Int.Cl.

G03G 9/113

G03G 9/10

G03G 15/08

G03G 15/09

(21)Application number : 08-135594

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 29.05.1996

(72)Inventor : YOSHINO SUSUMU

OOISHI KAORI

INOUE TOSHIMOTO

SUZUKI CHIAKI

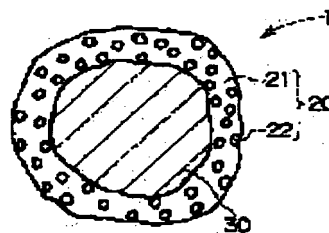
SAKAI SUEKO

(54) CARRIER FOR ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPER ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPER, IMAGE FORMING METHOD AND IMAGE FORMING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an electrostatic latent image developing carrier having an extremely long life which can effectively prevent spent of a toner on the carrier surface for a long time, and to provide related techniques.

SOLUTION: This electrostatic latent image developing carrier 1 consists of a core 30 and a resin coating layer 20. The resin coating layer 20 consists of a matrix resin 21 and thermosetting resin fine particles 22 having  $> 20 \text{ dyn/cm}$  critical surface tension dispersed in the matrix. It is preferable that the average primary particles size (B) of the resin fine particles and the thickness (A) of the resin coating layer satisfy  $(B) \leq (A)$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.06.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-13098

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 10.07.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



419970690097319161

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-319161

(43) 公開日 平成9年(1997)12月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/113			G 0 3 G 9/10	3 6 2
9/10			15/08	5 0 7 L
15/08	5 0 7		15/09	Z
15/09			9/10	
				3 5 1
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 15 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-135594

(22) 出願日 平成8年(1996)5月29日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 吉野 進

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 大石 かおり

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 井上 敏司

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

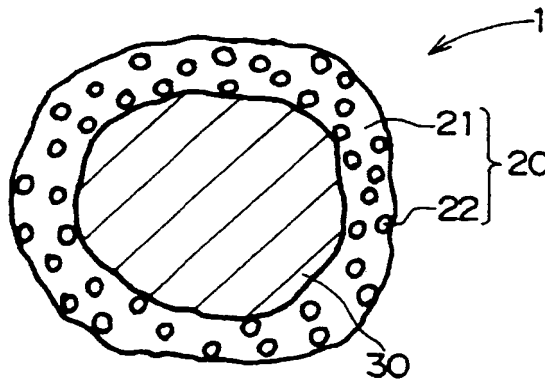
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像剤用キャリア、静電潜像現像剤、画像形成方法及び画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 非常に長寿命であって、しかも、キャリア表面のトナーによるスペントが長期的に防止可能である静電潜像現像剤用キャリア、及び関連技術を提供する。

【解決手段】 マトリックス樹脂21中に、20dyn/cm以上の熱硬化性樹脂微粒子22を分散含有せしめた樹脂被覆層20を、芯材30上に有することを特徴とする静電潜像現像剤用キャリア1である。好ましくは、樹脂微粒子の平均一次粒子径(B)がその樹脂被覆層厚み(A)に対して(B) ≤ (A)を満足する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 マトリックス樹脂中に、臨界面張力が  $20 \text{ dyn/cm}$  以上の熱硬化性樹脂微粒子を分散含有せしめた樹脂被覆層を、芯材上に有することを特徴とする静電潜像現像剤用キャリア。

【請求項2】 熱硬化性樹脂微粒子が平均粒子径  $0.1$  乃至  $2 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像剤用キャリア。

【請求項3】 樹脂微粒子が窒素原子を含有する樹脂からなることを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像剤用キャリア。

【請求項4】 樹脂被覆層の平均厚さが  $0.1$  乃至  $10 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像剤用キャリア。

【請求項5】 前記マトリックス樹脂の臨界面張力が

$$SF1 = (\text{径の最大長})^2 \times 100\pi / 4 \quad (1)$$

$$SF2 = (\text{投影像の周囲長})^2 \times 100 / (4\pi) \quad (2)$$

$$100 \leq SF1 \leq 145 \quad (x)$$

$$100 \leq SF2 \leq 120 \quad (y)$$

【請求項9】 マトリックス樹脂中に、臨界面張力が  $20 \text{ dyn/cm}$  以上の熱硬化性樹脂微粒子を分散含有せしめた樹脂被覆層を、芯材上に有する静電潜像現像剤用キャリアと、トナーとからなる静電潜像現像剤。

【請求項10】 トナーの平均粒子径が  $3$  乃至  $9 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項9に記載の静電潜像現像剤。

【請求項11】 トナーの結着樹脂として線状ポリエステルを含有することを特徴とする請求項9に記載の静電潜像現像剤。

【請求項12】 現像剤担持体上の、トナーとキャリアとを含む現像剤層を用いて、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する画像形成方法において、該キャリアとして、マトリックス樹脂中に、臨界面張力が  $20 \text{ dyn/cm}$  以上の熱硬化性樹脂微粒子を分散含有せしめた樹脂被覆層を、芯材上に有する静電潜像現像剤用キャリアを用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項13】 現像剤担持体上の、トナーとキャリアとを含む現像剤層を用いて、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する画像形成装置において、該キャリアが、マトリックス樹脂中に、臨界面張力が  $20 \text{ dyn/cm}$  以上の熱硬化性樹脂微粒子を分散含有せしめた樹脂被覆層を、芯材上に有する静電潜像現像剤用キャリアであることを特徴とする画像形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法において静電潜像を現像するために使用される静電潜像現像剤用キャリア、静電潜像現像剤、画像形成方法及び画像形成装置に関する。

【0002】

2

$35 \text{ dyn/cm}$  以下であることを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像剤用キャリア。

【請求項6】 キャリアの平均一次粒子径が、 $30$  乃至  $150$  ミクロンであることを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像剤用キャリア。

【請求項7】 樹脂粒子の平均一次粒子径 (B) がその樹脂被覆層厚み (A) に対して  $(B) \leq (A)$  を満足することを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像剤用キャリア。

【請求項8】 芯材について、一般式 (1) で示される形状係数 SF1 が下記式 (x) を満たし且つ一般式

(2) で示される形状係数 SF2 が、下記式 (y) で示される条件を満足することを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像剤用キャリア。

【従来の技術】 従来、電子写真法においては、感光体や静電記録体上に種々の手段を用いて静電潜像を形成し、この静電潜像にトナーと呼ばれる検電性微粒子を付着させて、静電潜像を現像する方法が一般的に使用されている。この現像に際しては、キャリアと呼ばれる担体粒子をトナー粒子と混合し、両者を相互に摩擦帯電させて、トナーに相当量の正または負の電荷を付与している。

【0003】 キャリアは、一般に表面に被膜層を有する被膜キャリアと、表面に被膜層を有しない非被膜キャリアとに大別されるが、現像剤寿命等を考慮した場合には、被膜キャリアの方が優れていることから、種々のタイプの被膜キャリアが開発され、かつ実用化されている。被膜キャリアに要求される特性は種々あるが、トナーに適切な帯電性（電荷量や電荷分布）を安定して付与することや、その適切且つ安定な帯電性を長期にわたって維持することが求められる。この為には、キャリアが好適な電気的性質を有し、しかも、湿度や温度等の環境変化に対する耐性、耐衝撃性、耐摩擦性が高く長期的に帯電性付与能が変化しないこと（長寿命化）が重要であり、種々の被膜キャリアが提案されている。

【0004】 このような課題の幾つかを解決するものとして、特開昭61-80161号公報、同61-80162号公報、同61-80163号公報には、含窒素フッ素化アルキル（メタ）アクリレートとビニル系モノマーとの共重合体や、フッ素化アルキル（メタ）アクリレートと含窒素ビニル系モノマーとの共重合体をキャリア芯材表面に被膜することにより、比較的長寿命の被膜キャリアを得ることが記載されている。

【0005】 また、特開平1-118150号公報にはポリアミド樹脂、同2-79862号公報にはメラミン樹脂をキャリア芯材表面に被膜し、更に硬化して、比較

的硬い被膜をもつ被膜キャリアを得ることが記載されている。

【0006】しかしながら、上記のいずれの方法も、トナー成分のキャリア表面への汚染（スベント）が防止できず、満足なものとなっていない。つまり、キャリアは、トナーの運搬機能と同時に、トナーに電荷を長期に渡って安定して付与する機能が要求されるが、キャリア表面がトナーによって汚染されていき、後者の機能が有効に働かなくなる。

【0007】このようなスベントを防止するためには、特開昭60-186844号公報に記載されているようなシリコン樹脂、特開昭64-13560号公報に記載されているようなフッ素系樹脂を用いるのが好適である。しかし、これらの樹脂を前記重合体や樹脂と同時に用いて、キャリア芯材表面を被膜しても、被膜層の上層にはシリコン樹脂、フッ素系樹脂が多く存在するので、このキャリアを用いた長期使用に際してキャリア表面から被膜が磨耗していき、やがてシリコン樹脂、フッ素系樹脂は失われて、長期的には、やはりスベント防止は十分ではなくなっていく。

【0008】また、特開平3-213878号公報には、架橋重合体微粒子を含むアクリル樹脂をキャリア芯材表面に被膜することにより、より被膜厚みを厚くして、適切なキャリア帯電付与性が長く続く、長寿命な被膜キャリアを得ることが記載されている。しかし、この微粒子は、架橋程度が弱く、有機溶剤中で膨潤してしまうことから、期待される目的が、十分果たされていない。つまり、この微粒子は、キャリア芯材表面を被膜する工程で膨潤する為、溶剤を留去するのに時間がかかることや膨潤粒子から溶剤を留去することで、体積減少が起り被膜が均一にならないことから、帯電付与性の十分な長寿命化を達成しきれていない。

【0009】更に、以上で記述したキャリアの欠点に関連して、使用する樹脂の選定に特徴を有するが、その樹脂を特定種類には限定していないキャリアが、特開平1-105264号公報に開示されている。これは、非相溶の複数樹脂と、導電性微粉末とを被覆層に含有するキャリアである。しかし、この技術も、前記各種の課題を十分に解決しているとはいえない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】要するに、従来は、構造上又は製造上等の理由から、キャリアの長寿命化に関して、問題があり、一方で、スベントという問題も併存していた。

【0011】かくして、本発明の第1の目的は、非常に長寿命であって、しかも、キャリア表面のトナーによるスベントが長期的に防止可能である静電潜像現像用キャリアを提供することにある。

【0012】本発明の第2の目的は、そのようなキャリアを利用した静電潜像現像剤を提供することにある。

【0013】本発明の第3の目的は、そのようなキャリアを利用し、高品質な画像を形成可能な画像形成方法を提供することにある。

【0014】本発明の第4の目的は、そのようなキャリアを要素とした画像形成装置を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、従来の技術における上述のような欠点を改善すべく、主に静電潜像現像用キャリアを、鋭意研究し、検討した結果、以下の構成を採用することにより、上記の課題の解決に成功した。

【0016】即ち、上記第1の目的を達成可能な本発明の静電潜像現像剤用キャリアは、マトリックス樹脂中に、臨界面張力が $20\text{ dyn/cm}$ 以上の熱硬化性樹脂微粒子を分散含有せしめた樹脂被覆層を、芯材上に有することを特徴とする。

【0017】このキャリアでは、樹脂被覆層は、マトリックス樹脂と所定の熱硬化性樹脂微粒子という構造が異なるものを構成要素とし、主にマトリックス樹脂によって、安定な帯電性付与能、スベント防止性を向上させ、一方、主に所定の熱硬化性樹脂微粒子によって、機械的強度を向上させることが可能となる。従って、長期にわたって、安定な帯電性付与能と、機械的な強度と、スベント防止機能とを発揮することができる。

【0018】しかも、熱硬化樹脂微粒子は、所定の臨界面張力を有するので、マトリックス樹脂中に均一に分散しやすい。かくして、上記各機能を安定に発揮するのに適している。また、この均一分散によって、樹脂被覆層が長時間の使用によってその表面から磨耗していても、未使用時と同様な表面組成を保つことができ、上記各機能を長期的に見ても安定に維持することが可能である。

【0019】さらに、熱硬化樹脂微粒子は、キャリア製造時に有機溶剤中で膨潤しないので、体積変化に伴う被膜不均一が生じない。

【0020】上記第2の目的を達成可能な本発明の静電潜像現像剤は、上記キャリアと、トナーとからなる静電潜像現像剤である。

【0021】上記第3の目的を達成可能な本発明の画像形成方法は、現像剤担持体上の、トナーとキャリアとを含む現像剤層を用いて、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する画像形成方法において、該キャリアとして、上記所定の静電潜像現像剤用キャリアを用いることを特徴とする。

【0022】上記第4の目的を達成可能な本発明の画像形成装置は、現像剤担持体上の、トナーとキャリアとを含む現像剤層を用いて、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する画像形成装置において、該キャリアが、上記所定の静電潜像現像剤用キャリアであることを特徴とする。

5

【0023】上記静電潜像現像剤、画像形成方法、画像形成装置によれば、長期にわたって、高い品質の画像が得られる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明を、実施の形態によって、より詳細に説明する。

【0025】本発明の静電潜像現像剤用キャリアの一形態を図1に示す。そのキャリア1は、マトリックス樹脂21中に特定物性を有する熱硬化性樹脂微粒子22を分散含有せしめた樹脂被覆層20を、芯材30上に有する。

【0026】熱硬化性樹脂微粒子は、マトリックス樹脂中に、被膜層の厚み方向、キャリア表面の接線方向にもできるだけ均一に分散しているのが好ましい。同時に樹脂被膜層のマトリックス樹脂も同様に均一であるのが好ましい。これによって、キャリア全体で帯電付与能、及びスペント防止機能が均一に働き、その機能が安定的に発揮できる。しかも、樹脂被膜層が長時間の使用によってその表面から磨耗していても、未使用時と同様な表面組成を常に保つことができ、上記機能を長期間維持することが可能である。

【0027】樹脂被覆層中に分散する樹脂微粒子は、上記のように、熱硬化性樹脂微粒子が使用される。キャリアの硬度を上げ、その耐久性を向上でき、また、製造時に使用する有機溶媒に膨潤するおそれがないからである。熱硬化性樹脂は、その臨界面張力が、 $20 \text{ dyn/cm}$ 以上のものを利用することが必要である。この場合、熱硬化性樹脂微粒子のマトリックス樹脂への分散安定性が優れ、その微粒子がマトリックス樹脂に特に均一に分散可能だからである。この観点から、臨界面張力は、 $40 \sim 70 \text{ dyn/cm}$ が好ましい。

【0028】臨界面張力が、 $20 \text{ dyn/cm}$ 以上という要件を満たし得る熱硬化性樹脂の例としては、フェノール樹脂；アミノ樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂；エポキシ樹脂；ジアリルフタレ

6

ート樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；ポリイミド樹脂；アルキッド樹脂；キシレン樹脂；石油樹脂；フラン樹脂等が挙げられる。上記樹脂微粒子は、これらの中の一つ又は2種以上を用いてもよいし、また、樹脂微粒子の個々が、これらの中の一つ又は2種以上から構成されていてもよい。

【0029】また、樹脂微粒子は、トナーに負帯電性を付与する為には、その構成成分として、電子供与性を有するN原子を含むことが好ましい。

【0030】その樹脂微粒子は、任意の方法で作製してもよいが、例えば、架橋した樹脂粒子として、以下のような方法で作製可能である。

【0031】即ち、サスペンション重合、乳化重合、懸濁重合などの重合方法を利用して粒状樹脂を製造する方法、モノマーもしくはオリゴマーを貧溶媒中に分散して、架橋反応を行いつつ表面張力により粒状化する方法、低分子成分と架橋剤とを溶融混練などにより、混合反応させた後、風力、機械力により、所定の粒度に粉碎する方法などである。なお、樹脂微粒子は、キャリア樹脂に混合分散する前に、微粒子形態となっていることが好ましい。その混合分散の均一性の確保や、分散の均一性の確認がしやすいからである。

【0032】樹脂微粒子の平均一次粒径は、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ であることが好ましい。より好ましくは $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ である。 $0.1 \mu\text{m}$ より小さいと被膜層での分散が悪く樹脂被膜層の均一な組成となりにくく、 $2 \mu\text{m}$ より大きいと被膜層からの脱落が生じ易く、本来の機能を維持できなくなる傾向にある。

【0033】上記のようにして形成される樹脂被膜層の平均膜厚は、通常 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲である。この樹脂被覆層平均厚みは、キャリア芯材の比重を $\rho_D$ 、キャリア芯材の平均粒径を $D$ 、コートした樹脂粒子を含む樹脂の平均比重を $\rho_C$ 、樹脂の全被覆量を $W_C$ としたとき、下記式によって簡単に計算される。

【0034】

$$\begin{aligned} \text{膜厚 (A)} &= [\text{キャリア1個当たりの被覆樹脂量 (樹脂粒子を含む)} / \text{キャリア1個当たりの表面積}] \div \text{被覆樹脂の平均比重} \\ &= [4/3\pi \cdot (D/2)^3 \cdot \rho_D \cdot W_C] / [4\pi (D/2)^2] \\ &\quad ] \div \rho_C \\ &= (1/6) \cdot (D \cdot \rho_D \cdot W_C / \rho_C) \end{aligned}$$

本発明のキャリアの特に好ましい形態では、熱硬化性樹脂粒子の平均一次粒子径 (B) がその樹脂被覆層の平均厚み (A) に対して

$$(B) \leq (A)$$

を満足する。平均一次粒子径が樹脂被覆層厚みより大きい樹脂粒子を用いると、被膜層に十分に樹脂粒子が埋まる状態から逸脱する樹脂粒子が見られるようになる。この為、これら樹脂粒子は、比較的小さな外部からの機械力によって脱落しやすくなり、所期のトナーへの帯電付

与能が十分発揮できなくなるおそれがある。また、樹脂被膜層形成時の外部からの機械力によって、キャリア表面において、熱硬化性樹脂微粒子の偏在も生じるようになる為、樹脂被膜層の表面組成が不均一となり、トナー電荷分布が広がり易くなる。こうして、コピー画像の濃度、カブリの変動をもたらし得る。

【0035】上記の観点から、より好ましくは、 $(B) \leq 0.8 (A)$ 、更に好ましくは、 $(B) \leq 0.5 (A)$  である。

【0036】本発明においては、樹脂微粒子の個数粒径分布はある程度の範囲に制御されていることが望ましい。具体的には、 $1/2 \times d_{50}$ 以下の粒径を有する微粒子の割合が20個数%以下、 $2 \times d_{50}$ 以上の粒径を有する微粒子の割合が20個数%以下であることが好ましい。なお、 $d_{50}$ は、個数平均粒径である。

【0037】 $1/2 \times d_{50}$ 以下の粒径を有する微粒子の割合が20個数%を越える場合には、小径の微粒子同士の凝集が数多く現れるために、被覆層の組成の均一性が低下する。更に、トナーへの接触帯電付与性が不安定にある。一方、 $2 \times d_{50}$ 以上の粒径を有する微粒子の割合が20個数%を越える場合には、被覆層からの逸脱が起きやすく、トナーへの帯電付与性が、現像剤の使用に伴って変化するようになるため、安定性が損なわれる。

【0038】なお、本発明において、樹脂微粒子の粒径分布は以下のようにして測定された値をいうものとする。走査型電子顕微鏡にて観察し、5000倍の倍率で写真撮影する。次いで、画像解析装置を用い、撮影した写真について疎水性無機微粒子と着色粒子を2値化処理した後、ランダムに選んだ疎水性無機微粒子約100個について円相当径より個数粒径分布を求める。このように、粒径分布の測定に供される疎水性無機微粒子は、一次粒子であるか二次粒子であるかを問わず、単位粒子として挙動しうる粒子である限り1個の粒子として取り扱うものとする。また、本発明において「個数平均粒径」とは、個数分布による累積が50%に達したときの粒径をいうものとし、一般的に個数中位径といわれているものである。

【0039】樹脂微粒子の全量は、樹脂被覆層中に、通常1～50、好ましくは5～30、より好ましくは5～20容量%とする。

【0040】上記樹脂粒子を含む樹脂被膜層のマトリックス樹脂は、キャリアの被覆層として当業界で利用され得る任意の樹脂から、選択されてよい。その樹脂は、単独でも二種以上でもよい。

【0041】具体的には、ポリオレフィン系樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン；ポリビニル及びポリビニリデン系樹脂、例えばポリスチレン、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル及びポリビニルケトン；塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体；スチレン-アクリル酸共重合体；オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂又はその変性品；フッ素樹脂、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン；ポリエステル；ポリウレタン；ポリカーボネート；フェノール樹脂；アミノ樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂；エポキ

シ樹脂、等が挙げられる。

【0042】静電潜像現像用キャリアにおいては、マトリックス樹脂として、好ましくは臨界面張力( $\gamma_c$ )で35 dyn/cm以下、より好ましくは30 dyn/cm以下の樹脂を用いる。このマトリックス樹脂によって、キャリア表面は低エネルギーとなり、その表面ヘトナーによるスペントを十分に抑制できるからである。

【0043】臨界面張力で35 dyn/cm以下の樹脂としては、次に示すような樹脂が挙げられる。

【0044】ポリスチレン( $\gamma_c=33$  dyn/cm)、ポリエチレン( $\gamma_c=31$  dyn/cm)、ポリフッ化ビニル( $\gamma_c=28$  dyn/cm)、ポリフッ化ビニリデン( $\gamma_c=25$  dyn/cm)、ポリトリフルオロエチレン( $\gamma_c=22$  dyn/cm)、ポリテトラフルオロエチレン( $\gamma_c=18$  dyn/cm)、ポリヘキサフルオロプロピレン( $\gamma_c=16$  dyn/cm)、等のものの他にフッ化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、フッ化ビニリデンとフッ化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンと非フッ素化単量体のターポリマーのようなフルオロターポリマー等である。

【0045】特に臨界面張力で30 dyn/cm以下を示すフッ素を含む樹脂、重合体及び又はシリコン樹脂を含有するのが好適である。

【0046】なお、マトリックス樹脂と、樹脂微粒子の樹脂とは、製法や分子量等の違いによって、そのような形態に区分できるならば同じ種類であってもよい。

【0047】キャリアにおいて、前記樹脂被覆層が設けられる芯材(キャリア芯材)としては、その種類、及び製法に関して、特に制限はなく当業界で使用されている方法が利用できる。例えば、鉄、鋼、ニッケル、コバルト等の磁性金属、又は、フェライト、マグネタイト等の磁性酸化物、ガラスビーズ等が挙げられるが、磁気ブラシ法を用いる観点からは、磁性キャリアであるのが望ましい。また、飽和磁化が高すぎず、比重の比較的小さなフェライトがトナーへの機械的ストレスが小さいので、より好ましい。

【0048】キャリア芯材は、フェライトを例にすると、一般的に次のように作製される。初期原料として、予め10  $\mu$ m以下に整粒した金属酸化物をそれぞれFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:MgO:ZnO:MnO<sub>2</sub>:CuO=50:25:20:1:4モル%の割合で、用意し、ヘンシェルミキサー等で混合した後、キルンにて900℃、3時間の仮焼結を行う。仮焼結により準スピネル化反応した粉末を水と混合し、ボールミルで10時間粉砕する。この水溶液に、バインダー(ポリビニルアルコール)及び分散剤を数重量%添加して、スラリー状溶液とする。このスラリーを造粒乾燥し、更にこの造粒したペレットを1300℃の電気炉にて4時間焼成し、適度な一次粒子により構成されるフェライト粉末を得る。これを篩分け

9

し、粗大粉末、微小粉末を除いて、所望の粒度と電気抵抗のキャリアコア粒子を得ることができる。

【0049】焼結時の一次粒子の結晶成長により一次粒子の接合面に凹部を生じるが、この生成割合は形状係数に影響するが、原料の性状、添加物、焼成、粉碎等の諸条件によって制御される。

【0050】キャリア芯材の平均粒径としては、一般的

$$SF1 = (\text{径の最大長})^2 \times 100 \pi / 4 \quad (1)$$

$$SF2 = (\text{投影像の周囲長})^2 \times 100 / (4 \pi) \quad (2)$$

$$100 \leq SF1 \leq 145 \quad (x)$$

$$100 \leq SF2 \leq 120 \quad (y)$$

を満たす。

【0052】上記形状係数は、キャリア芯材の形状などの形態を表現する係数として使用され、光学顕微鏡等がとらえた画像の面積、長さ、形状等を高精度に定量解析する事が出来る、画像解析という統計的手法に基づくものであり、イメージアナライザー〔日本レギュレータ社製、機種ルーゼックス5000〕により測定可能である。

【0053】式(1)から明かなように、SF1は、キャリア芯材粒子の径の最大長を2乗した値を当該キャリア芯材粒子の面積で割った値に $\pi/4$ を掛け、更に100倍して得られる数値であり、キャリア芯材粒子の形状が球に近いほど100に近い値となり、逆に細長い程大きな値となる。即ち、キャリア芯材の最大径と最小径との差、つまり、歪みを表す。SF2は、式(2)から明かなように、キャリア芯材粒子の投影像の周囲の長さを2乗した値を当該キャリア芯材粒子の面積で割った値に $1/4\pi$ を掛け、更に100倍して得られる数値であり、キャリア芯材粒子の形状が球に近いほど100に近い値となり、周囲の形状が複雑なもの程大きな値となる。即ち、キャリア芯材表面積(凹凸性)を表現するものである。完全球形であれば、 $SF1 = SF2 = 100$ である。

【0054】SF1が上記式(x)、SF2が式(y)を満たすと、樹脂被覆時に、均一な皮膜の形成が容易にでき、トナーの電荷分布を狭くできるとともに、トナーインパクションが抑制され、帯電付与能力をより安定に維持できる。

【0055】本発明の静電潜像現像用キャリアにおいて、上記樹脂被覆層を、キャリア芯材の表面に形成する方法としては、代表的には、樹脂被覆層形成用原料溶液(溶剤中に、マトリックス溶液、樹脂微粒子を少なくとも含む)を利用する。具体的には、例えば、キャリア芯材の粉末を、被膜層形成用溶液中に浸漬する浸漬法、被膜層形成用溶液をキャリア芯材の表面に噴霧するスプレー法、キャリア芯材を流動エアにより浮遊させた状態で被膜層形成用溶液を噴霧する流動床法、ニーダーコーター中でキャリア芯材と被膜層形成用溶液を混合し、溶剤を除去するニーダーコーター法が挙げられるが、本発

10

には $10\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ のものが用いられ、好ましくは $30\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ のものが用いられる。

【0051】本発明のキャリアの特に好ましい一つの形態では、キャリア芯材に関して、一般式(1)、(2)でそれぞれ示される形状係数SF1及び形状係数SF2が、下記式(x)、下記式(y)で示される条件を満足する。

明においてはニーダーコーター法が、特に好ましく用いられる。

【0056】被膜層形成用原料溶液に使用する溶剤は、該マトリックス樹脂を溶解するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類が使用できる。

【0057】樹脂微粒子は、溶剤中で既に微粒子状となっていることが好ましいので、樹脂微粒子は、溶剤に実質的に溶けないこと(溶剤不溶性)が好ましい。これによって、樹脂微粒子は、樹脂被覆層中で、凝集せず、一次粒子の形態を保つ。

【0058】樹脂微粒子は、溶剤中に均一に分散していれば、形成される樹脂被覆層中でも、均一に分散されるので、そのように被膜層形成用原料溶液を調製することが好ましい。このような均一分散は、溶液であるので極めて容易に達成できる。例えば、その原料溶液全体を攪拌すれば十分である。

【0059】本発明の静電潜像現像用キャリアは、任意の種類の粒状のトナーと共に使用されて、静電潜像現像剤となる。

【0060】トナーの構成成分である着色剤と、結着樹脂とは、それらの種類に特に限定はなく、着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーン・オキサレート、ランプブラック、ローズベنگアル、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー12、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3などを代表的なものとして例示することができる。

【0061】結着樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブレン等のモノオレフィン、酢酸ビニル、プロ



11

ピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酢酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン等の単独重合体あるいは共重合体を例示することができ、特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンを例示することができる。更に、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィン、ワックス類を挙げることができる。この中でも、特にポリエステルを結着樹脂とした場合、有効である。例えば、ビスフェノールAと多価芳香族カルボン酸とを主単量体成分とした重縮合物よりなる線状ポリエステル樹脂が好ましく使用できる。

【0062】また軟化点90~150°C、ガラス転移点50~70°C、数平均分子量2000~6000、重量平均分子量8000~150000、酸価5~30、水酸基価5~40を示す樹脂が特に好ましく使用できる。

#### キャリアA

##### フェライト粒子

(平均粒径; 50  $\mu$ m)

100 重量部

##### トルエン

14 重量部

##### スチレン-メチルメタクリレート共重合体

(共重合体比7:3、重量平均分子量Mw:5万)

臨界面張力35 dyne/cm)

1.0 重量部

##### 架橋ベンゾグアナミン樹脂粒子

(臨界面張力60 dyne/cm、

平均粒径; 0.5  $\mu$ m、トルエン不溶)

0.2 重量部

フェライト粒子を除く上記成分を10分間スターラーで分散し、被膜層形成液を調合し、更に、この被膜層形成液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダーにいれ、温度

60°Cにおいて30分攪拌した後、減圧してトルエンを留去して、被膜層を形成してキャリアを得た。

#### 実施例2

#### キャリアB

##### フェライト粒子

(平均粒径 ; 45  $\mu$ m)

100 重量部

##### トルエン

14 重量部

##### パーフルオロオクチルエチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合体

(共重合体比4:6、重量平均分子量Mw:5万)

臨界面張力24 dyne/cm)

0.7 重量部

##### 架橋メラミン樹脂粒子

12

【0063】これらトナー粒子には、所望により公知の帯電制御剤、定着助剤等の添加剤を含有させてもよい。

【0064】以上説明したキャリア、及び現像剤を利用して、例えば、図2に示したような装置を利用して、画像を形成することができる。この装置では、照明801から原稿802に照射した反射光を、カラーCCD803により読み取って、画像処理装置804でY、M、Cの三色に色分解し、画像処理を加えて各色ごとに、最隣接画素の角度をかえた信号として、一色ずつ順番に、半導体レーザー805から光信号として出力する。その光信号を、光学系806を通して、予め帯電器807によって帯電された感光体808に露光して、画像部分が低電位となる静電潜像を作製する。上記の方法で得られた帯電した有色トナーとキャリアからなる現像剤A、B、C、Dを現像器809~812に仕込んで、現像バイアスを印加することで、有色トナーを静電気力によって感光体上に現像する。

【0065】現像されたトナーを、転写ドラム813に静電吸着された用紙814に、一色ずつ、転写コロトロン815で与えられた電界により転写する。これをY、M、Cの順に3回繰り返して、転写体上に3色重ねられたカラートナー像を得る。その後、定着器816によって加熱定着して、カラー画像を得る。

#### 【0066】

##### 【実施例】

##### 実施例1

##### キャリアの製造

##### 実施例1

13

(臨界面張力65 dyn/cm、

(平均粒径; 0.3 μm、トルエン不溶) 0.3 重量部

フェライト粒子を除く上記成分を10分間スターラーで分散し、被膜層形成液を調合し、更に、この被膜層形成液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダーにいれ、温度60°Cにおいて30分攪拌した後、減圧してトルエンを留去して、被膜層を形成してキャリアを得た。

## キャリアD

フェライト粒子

(平均粒径; 45 μm)

100 重量部

トルエン

14 重量部

パーフルオロオクチルエチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合体

(共重合体比3:7、重量平均分子量Mw:6万

臨界面張力24 dyn/cm) 0.5 重量部

メチルメタクリレートとジメチルエチルメタクリレートの共重合体

(共重合体比95:5、重量平均分子量Mw:8万

臨界面張力42 dyn/cm) 0.3 重量部

フェライト粒子を除く上記成分を10分間スターラーで分散し、被膜層形成液を調合し、更に、この被膜層形成液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダーにいれ、温度

60°Cにおいて30分攪拌した後、減圧してトルエンを留去して、被膜層を形成してキャリアを得た。

比較例3

## キャリアE

フェライト粒子

(平均粒径; 45 μm)

100 重量部

トルエン

14 重量部

パーフルオロオクチルエチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合体

(共重合体比4:6、重量平均分子量Mw:6万

臨界面張力24 dyn/cm) 0.5 重量部

未架橋メラミン樹脂(粒子形でない)

0.3 重量部

フェライト粒子を除く上記成分を10分間スターラーで分散し、被膜層形成液を調合し、更に、この被膜層形成液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダーにいれ、温度60°Cにおいて30分攪拌した後、減圧してトルエン

を留去した。その後、更に温度150°Cにおいて60分攪拌して架橋したメラミン樹脂を含む被膜層を形成してキャリアを得た。

比較例4

## キャリアF

フェライト粒子

(平均粒径; 45 μm)

100 重量部

トルエン

14 重量部

パーフルオロオクチルエチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合体

(共重合体比4:6、重量平均分子量Mw:5万

臨界面張力24 dyn/cm) 0.6 重量部

架橋メチルメタアクリレート樹脂粒子(熱可塑性樹脂)

(平均粒径; 0.3 μm、トルエン不

溶ながら膨潤)

0.3 重量部

フェライト粒子を除く上記成分を10分間スターラーで分散し、被膜層形成液を調合し、更に、この被膜層形成液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダーにいれ、温度60°Cにおいて60分攪拌した後、減圧してトルエン

を留去して、被膜層を形成してキャリアを得た。

・現像剤調製1

上記実施例1~2および比較例1~4のキャリアそれぞれ100重量部を、トナー6重量部と混合して6種類の

14

15.

現像剤を調整した。それぞれの現像剤を現像剤1、2  
(本発明内、表中\*が付してある。以下、同様)及び3  
～6(本発明外)とする。

トナーA

線状ポリエステル樹脂

100 重量%

(テレフタル酸/ビスフェノールA エチレンオキサイド付加物/シクロ  
ヘキサジメタノールから得られた線状ポリエステル;  $T_g = 62^\circ\text{C}$   
、 $M_n = 4,000$ 、 $M_w = 35,000$ 、酸価=12、水酸価=25  
)

マゼンタ顔料(C. I. ピグメント

レッド57)

3 重量%

上記混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミル  
で粉碎した後、風力式分級機で分散して $d_{50} = 8\mu\text{m}$   
のマゼンタトナー粒子を得た。このマゼンタトナー粒子  
にシリカ(商品名; R972、日本アエロジル社製)を  
0.4wt%ヘンシェルミキサーで添加してマゼンタト  
ナー(トナーA)を得た。

・試験及び評価

これらの現像剤を使用して、電子写真複写機(商品名:  
A-Color 630、富士ゼロックス(株)製)によ  
ってコピーテストを行った。その結果を表1に示す。

【0068】

【表1】

樹脂コー トキャ リア	トナー	現像剤 No.	初期		複写3000枚後		複写10000枚後	
			帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	コピー 上カブリ	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	コピー 上カブリ	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	コピー 上カブリ
A	A	1*	-23.1	○	-20.1	○	-18.1	○
B	A	2*	-27.5	○	-23.2	○	-23.0	○
C	A	3	-18.2	○	-16.4	X	-15.6	XX
D	A	4	-20.0	○	-17.0	X	-15.0	XX
E	A	5	-23.9	○	-18.6	○	-14.1	XX
F	A	6	-23.8	○	-26.8	○	-15.8	XX

【0069】なお、表1中、帯電量は、CSG(チャー  
ジ・スペクトログラフ法)の画像解析による値である。  
カブリはコピーの目視による観察結果である(以下の表  
で同様)。

【0070】○は、問題なし。×は、白地とコピー上の  
白地との比較により判別できるレベル。

【0071】××は、目視でカブリが判別できるレベ  
ル。コピーテストでは、中温中湿( $22^\circ\text{C}$ 、55%RH)  
の環境下でこれらのトナー組成物を用いて10,000枚の  
コピーを行ったところ、現像剤1～2では総じて画像濃  
度の変動や地汚れがなく、安定な画像が得られ

トナーB

線状ポリエステル樹脂

100重量%

(テレフタル酸/ビスフェノールA エチレンオキサイド付加物/シ  
クロヘキサジメタノールから得られた線状ポリエステル;  $T_g =$   
 $62^\circ\text{C}$ 、 $M_n = 4,000$ 、 $M_w = 35,000$ 、酸価=12  
、水酸価=25)

カーボンブラック(モーガルL; キャボット社製)

6重量%

上記混合物をエクストルーダーで混練し、体積粉碎方式  
の粉碎機で粉碎した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分  
級し $d_{50} = 9\mu\text{m}$ の黒トナー粒子を得た。この黒トナー

た。帯電量の初期と3000枚後、10,000枚後の  
帯電量を測定した。しかし、現像剤3～6では徐々に帯  
電量が低下して、地カブリもできるようになり、機内トナ  
ー汚れもみられた。

・現像剤調製2

上記実施例1～2および比較例1～4のキャリアそれぞ  
れ100重量部を、トナー6重量部と混合して6種類の  
現像剤を調整した。それぞれの現像剤を現像剤7、8  
(本発明内)及び9～12(本発明外)とする。

【0072】なお使用したトナーは、以下の製法で作製  
した $9\mu\text{m}$ の黒トナー(トナーB)である。

粒子にシリカ(商品名: R972、日本アエロジル社  
製)を0.4wt%ヘンシェルミキサーで添加して黒ト  
ナー(トナーB)を得た。

17

## ・試験及び評価

これらの現像剤を使用して、電子写真複写機（商品名：  
A-Color 630、富士ゼロックス（株）製）によ

18

ってコピーテストを行った。その結果を表2に示す。

【0073】

【表2】

樹脂コー トキャ リア	トナー	現像剤 No.	初期		複写3000枚後		複写10000枚後	
			帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	コピー 上カブリ	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	コピー 上カブリ	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	コピー 上カブリ
A	B	7 *	-21.5	○	-20.7	○	-17.4	○
B	B	8 *	-18.2	○	-17.9	○	-18.0	○
C	B	9	-20.8	○	-17.0	X	-15.2	X
D	B	10	-20.1	○	-16.0	X	-13.5	XX
E	B	11	-22.9	○	-16.0	X	-13.1	XX
F	B	12	-20.8	○	-19.8	○	-14.8	XX

【0074】コピーテストでは、中温中湿（22°C、55%RH）の環境下でこれらのトナー組成物を用いて10,000枚のコピーを行ったところ、現像剤7、8では総じて画像濃度の変動や地汚れがなく、安定な画像が得られた。帯電量の初期と3000枚後、10,000

0枚後の帯電量を測定した。しかし、現像剤9～12では徐々に帯電量が低下して、地カブリもできるようになり、機内トナー汚れもみられた。

実施例1A（請求項7に対応）

キャリアの製造

キャリアAA

フェライト粒子

（平均粒径；50 $\mu\text{m}$ ）

100 重量部

トルエン

14 重量部

スチレン-メチルメタクリレート共重合体

（共重合体比7：3、重量平均分子量Mw：7万

臨界表面張力35dyn/cm）

1.2 重量部

架橋ベンゾグアナミン樹脂粒子

（臨界表面張力60dyn/cm）

（平均粒径；0.4 $\mu\text{m}$ 、トルエン不溶）0.2 重量部

フェライト粒子を除く上記成分を10分間スターラーで分散し、被膜層形成液を調合し、更に、この被膜層形成液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダーにいれ、温度60°Cにおいて30分攪拌した後、減圧してトルエン

を留去して、被膜層を形成してキャリアを得た。

【0075】計算により得られた樹脂コート膜の膜厚は0.48 $\mu\text{m}$ であった。

実施例2A（請求項7に対応）

キャリアBB

フェライト粒子

（平均粒径；45 $\mu\text{m}$ ）

100 重量部

トルエン

14 重量部

パーフルオロオクチルエチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合体

（共重合体比4：6、重量平均分子量Mw：5万

臨界表面張力24dyn/cm）

1.0 重量部

架橋メラミン樹脂粒子

（臨界表面張力65dyn/cm）

（平均粒径；0.3 $\mu\text{m}$ 、トルエン不溶）0.3 重量部

フェライト粒子を除く上記成分を10分間スターラーで分散し、被膜層形成液を調合し、更に、この被膜層形成液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダーにいれ、温度

60°Cにおいて30分攪拌した後、減圧してトルエンを留去して、被膜層を形成してキャリアを得た。

【0076】計算により得られた樹脂コート膜の膜厚は

19

0.36  $\mu\text{m}$ であった。

比較例1A

キャリアCC

実施例1Aにおいてベンゾグアナミン樹脂粒子を除く他は同様に作製してキャリアを得た。

実施例3A（請求項1に対応）

キャリアGG

実施例1Aにおいてスチレンメタクリレート共重合体の量を0.75重量部に変えた他は同様に作製してキャリアを得た。

【0077】計算により得られた樹脂コート膜の膜厚は0.3  $\mu\text{m}$ であった。

実施例4A（請求項1に対応）

キャリアHH

実施例3Aにおいて平均粒径が0.3  $\mu\text{m}$ の架橋メラミン樹脂粒子を平均粒径が0.6  $\mu\text{m}$ の架橋メラミン樹脂

20

粒子に変えた他は同様に作製してキャリアを得た。

・現像剤調製3

上記実施例1A、2A、比較例1A、前記比較例2～4、実施例3A、4Aのキャリアそれぞれ100重量部を、トナー6重量部と混合して8種類の現像剤を調整した。それぞれの現像剤を現像剤21、22（請求項7対応）、同23～26（本発明外）、同27、28（請求項1対応）とする。

【0078】なお使用したトナーは、前記の方法で作製した8  $\mu\text{m}$ のマゼンタトナー（トナーA）である。

・試験及び評価

これらの現像剤を使用して、電子写真複写機（商品名：A-Color630、富士ゼロックス（株）製）によってコピーテストを行った。その結果を表3に示す。

【0079】

【表3】

樹脂コートキャリア	トナー	現像剤No.	初期		複写10000枚後		複写30000枚後	
			帯電量( $\mu\text{C/g}$ )	コピー上カブリ	帯電量( $\mu\text{C/g}$ )	コピー上カブリ	帯電量( $\mu\text{C/g}$ )	コピー上カブリ
AA	A	21*	-23.1	○	-18.1	○	-20.1	○
BB	A	22*	-27.5	○	-23.0	○	-23.6	○
CC	A	23	-18.2	○	-15.6	XX	-	-
E	A	24	-20.0	○	-15.0	XX	-	-
F	A	25	-23.9	○	-14.1	XX	-	-
G	A	26	-23.8	○	-15.8	XX	-	-
GG	A	27*	-25.3	○	-22.6	○	-15.3	X
HH	A	28*	-20.6	○	-18.6	○	-14.2	X

【0080】コピーテストでは、中温中湿（22°C、55%RH）の環境下でこれらのトナー組成物を用いて30,000枚のコピーを行ったところ、現像剤21、22では総じて画像濃度の変動や地汚れがなく、安定な画像が得られた。帯電量の初期と10,000枚後、30,000枚後の帯電量を測定した。しかし、現像剤23～26では徐々に帯電量が低下して、10,000枚後に地カブリもできるようになり、機内トナー汚れもみられた。

【0081】現像剤27、28では10,000枚後ではカブリがまだみえず良好であったが、30,000枚後の帯電量は低下しており、カブリがみられた。

・現像剤調製4

上記実施例1A、2A、前記比較例2、実施例3A、4Aのキャリアそれぞれ100重量部を、トナー6重量部と混合して6種類の現像剤を調整した。それぞれの現像剤を現像剤29、30（請求項7に対応）、同31（本発明外）、同32、33（請求項1に対応）とする。

【0082】なお使用したトナーは、前記の製法で作製した9  $\mu\text{m}$ の黒トナー（トナーB）である。

・試験及び評価

これらの現像剤を使用して、電子写真複写機（商品名：A-Color630、富士ゼロックス（株）製）によってコピーテストを行った。その結果を表4に示す。

【0083】

【表4】

21

22

樹脂コートキャリア	トナー	現像剤No.	初期		複写10000枚後		複写30000枚後	
			帯電量( $\mu\text{C/g}$ )	コピー上カブリ	帯電量( $\mu\text{C/g}$ )	コピー上カブリ	帯電量( $\mu\text{C/g}$ )	コピー上カブリ
AA	B	29*	-21.5	○	-17.4	○	-18.4	○
BB	B	30*	-18.2	○	-18.0	○	-18.9	○
E	B	31	-20.8	○	-14.8	X	—	—
GG	B	32*	-26.4	○	-25.1	○	-16.3	X
HH	B	33*	-19.5	○	-17.6	○	-13.6	XX

【0084】コピーテストでは、中温中湿(22°C、55%RH)の環境下でこれらのトナー組成物を用いて30,000枚のコピーを行ったところ、現像剤29、30では総じて画像濃度の変動や地汚れがなく、安定な画像が得られた。帯電量の初期と10,000枚後、30,000枚後の帯電量を測定した。しかし、現像剤31では、10,000枚後カブリが認められ、地カブリキャリアの製造

キャリアAAA(請求項8に対応)

Cu-Mg系フェライト粒子

(SF1:140, SF2:117、平均粒径;50 $\mu\text{m}$ )

100 重量部

トルエン

14 重量部

スチレン-メチルメタクリレート共重合体

(共重合体比7:3、重量平均分子量Mw:6万

臨界表面張力35dyn/cm) 1.0重量部

フェノール樹脂粒子

(臨界表面張力40dyn/cm、

平均粒径;0.5 $\mu\text{m}$ 、トルエン不溶) 0.2重量部

フェライト粒子を除く上記成分を10分間スターラーで分散し、被膜層形成液を調合し、更に、この被膜層形成液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダーにいれ、温度

もでるようになり、機内トナー汚れもみられた。

【0085】現像剤32、33では10,000枚後ではカブリがまだみえず良好であったが、30,000枚後の帯電量はやや低下しており、ややカブリがみられた。

実施例1B(請求項8に対応)

60°Cにおいて30分攪拌した後、減圧してトルエンを留去して、被膜層を形成してキャリアを得た。

実施例2B

キャリアBBB(請求項8に対応)

Cu-Mg系フェライト粒子

(SF1:140, SF2:117、平均粒径;50 $\mu\text{m}$ )

100 重量部

トルエン

14 重量部

スチレン-メチルメタクリレート共重合体

(共重合体比7:3、重量平均分子量Mw:6万

臨界表面張力35dyn/cm) 0.2重量部

パーフルオロオクチルエチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合体

(共重合体比4:6、重量平均分子量Mw:6万

臨界表面張力24dyn/cm) 0.4重量部

架橋メラミン樹脂粒子

(臨界表面張力24dyn/cm、

平均粒径;0.3 $\mu\text{m}$ 、トルエン不溶) 0.2重量部

フェライト粒子を除く上記成分を10分間スターラーで

分散し、被膜層形成液を調合し、更に、この被膜層形成

23

液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダーにいれ、温度  
60°Cにおいて30分撹拌した後、減圧してトルエン

キャリアCCC（請求項8に対応）

Cu-Zn系フェライト粒子

（SF1：133，SF2：110、平均粒径；45μm）

100 重量部

トルエン

14 重量部

パーフルオロオクチルエチルアクリレート-メチルメタクリレート共

重合体

（共重合体比4：6、重量平均分子量Mw：6万

臨界面張力24dyn/cm）

0.7 重量部

架橋メラミン樹脂粒子

（臨界面張力65dyn/cm、

平均粒径；0.3μm、トルエン不溶）

0.3 重量部

フェライト粒子を除く上記成分を10分間スターラーで  
分散し、被膜層形成液を調合し、更に、この被膜層形成  
液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダーにいれ、温度  
60°Cにおいて30分撹拌した後、減圧してトルエン  
を留去して、被膜層を形成してキャリアを得た。

実施例4B

キャリアDDD（請求項8に対応）

キャリアBBBにおいて、コア粒子を平均粒径が60μ  
mで形状係数SF1が125、SF2が107のCu-  
Mgフェライト粒子に代えた以外は、同様にして樹脂被  
覆キャリアを得た。

実施例5B

キャリアEEE（請求項8に対応）

キャリアBBBにおいて、コア粒子を平均粒径が40μ  
mで形状係数SF1が140、SF2が115のCu-  
Mgフェライト粒子に代えた以外は、同様にして樹脂被  
覆キャリアを得た。

実施例6B

キャリアFFF（請求項8に対応）

キャリアCCCにおいて、コア粒子を平均粒径が48μ  
mで形状係数SF1が140、SF2が115のCu-  
Znフェライト粒子に代えた以外は、同様にして樹脂被  
覆キャリアを得た。

実施例7B

24

を留去して、被膜層を形成してキャリアを得た。  
実施例3B

キャリアGGG（請求項1に対応）

キャリアCCCにおいて、コア粒子を平均粒径が35μ  
mで形状係数SF1が147、SF2が118のCu-  
Znフェライト粒子に代えた以外は、同様にして樹脂被  
覆キャリアを得た。

・現像剤の調製

前記のトナーAと上記キャリアAAA～GGGとを用  
い、キャリア100重量部に対して、上記トナーA7重  
量部を添加し、タンブラーシェーカーミキサーで混合し  
て、評価のための現像剤を調製した。それぞれの現像  
剤を現像剤41～46（請求項8に対応）、同47（請  
求項1に対応）とした。

【0086】前記のトナーBと、上記キャリアEEE～  
GGGとを用い、キャリア100重量部に対して、上記  
トナーB7重量部を添加し、タンブラーシェーカーミキ  
サーで混合して、評価のための現像剤を調製した。それ  
ぞれの現像剤を現像剤48、49（請求項8に対応）、  
同50（請求項1に対応）とした。

・試験及び評価

これらの現像剤を使用して、電子写真複写機（商品名：  
A-Color 630、富士ゼロックス（株）製）によ  
ってコピーテストを行った。その結果を表5に示す。

【0087】

【表5】

樹脂コート キャリア	コフ SF1	コフ SF2	現像剤 No.	初期			複写5000枚後			複写20000枚後		
				帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	電荷分布	コピー 上カブリ	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	電荷分布	コピー 上カブリ	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	電荷分布	コピー 上カブリ
AAA	140	117	41*	-26.5	0.6	○	-22.5	0.6	○	-20.5	0.6	○
BBB	140	117	42*	-18.2	0.5	○	-23.4	0.7	○	-20.6	0.7	○
CCC	133	110	43*	-22.0	0.5	○	-23.4	0.7	○	-19.6	0.6	○
DDD	125	107	44*	-23.9	0.6	○	-21.6	0.6	○	-22.6	0.7	○
EEE	140	115	45*	-23.8	0.6	○	-25.8	0.7	○	-20.3	0.6	○
FFF	140	115	46*	-23.6	0.6	○	-18.2	0.6	○	18.2	0.8	○
GGG	147	118	47*	-26.1	0.8	○	-22.9	0.7	○	-20.5	1.1	X
EEE	140	115	48*	-21.5	0.6	○	-22.8	0.7	○	-20.3	0.6	○
FFF	140	115	49*	-21.0	0.6	○	-18.3	0.6	○	18.2	0.8	○
GGG	147	118	50*	-23.5	0.8	○	-17.6	0.7	○	-18.5	1.0	X

【0088】なお、電荷分布は、電荷分布の累積積算の20%帯電量 $Q(20)$ と80%帯電量 $Q(80)$ の差を50%帯電量 $Q(50)$ で割った値、即ち、 $\{Q(80) - Q(20)\} / Q(50)$ で定義される。

【0089】コピーテストでは、中温中湿(22°C、55%RH)の環境下でこれらの現像材を用いて、20,000枚のコピーを行った。帯電量、電荷分布は初期と5000枚後、20,000枚後を測定した。本発明の好ましい態様である現像剤31~36、同38、39は、総じて画像濃度の変動や地汚れがなく、安定な画像が得られ、特に良い結果を示した。

【0090】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明の静電潜像現像用キャリアは、長期にわたって良好な帯電性能を維持でき、長寿命なキャリアであって、しかも、その表面のトナーによるスペントも長期的に防止可能である。そのため、それを利用した現像剤、画像形成方法及び画像形成装置によって、良好な画質の電子写真画像を長期にわたって得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の静電潜像現像用キャリアの一形態を示す模式図である。



